

DETERGENT FORMULATIONS**Publication number:** JP11505867 (T)**Publication date:** 1999-05-25**Inventor(s):****Applicant(s):****Classification:****- international:** **C11D3/37; C11D3/37;** (IPC1-7): C11D3/37**- European:** C11D3/37C6F; C11D3/37C8F; C11D3/37C8H**Application number:** JP19960535351T 19960517**Priority number(s):** WO1996EP02112 19960517; US19950447513 19950523;
US19950448207 19950523; US19950448281 19950523;
US19950448283 19950523**Also published as:**

WO9637597 (A1)

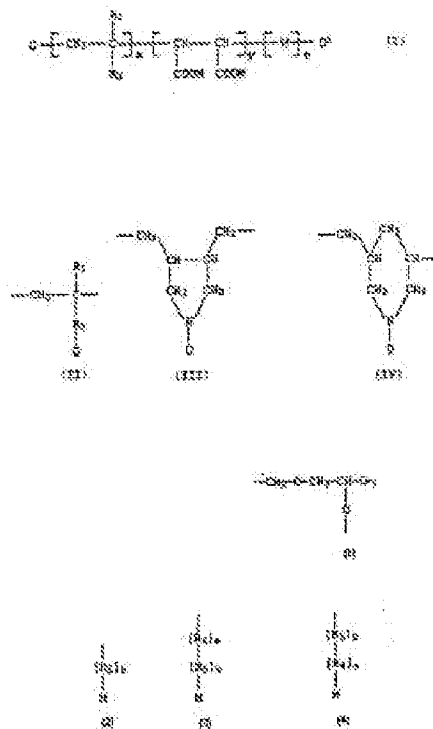
EP0850294 (A1)

AU5898096 (A)

Abstract not available for JP 11505867 (T)

Abstract of corresponding document: **WO 9637597 (A1)**

The present invention relates to detergent compositions containing hydrophilic copolymers of formula (I) wherein x, y, and z are integers, (x + y):z is from about 5:1 to about 1000:1, and y can be any value ranging from zero up to the value of x; M is an alkali metal or hydrogen; R₁ is H or CH₃; R₂ is -COOM, -OCH₃, -SO₃M, -O-CO-CH₃, -CO-NH₂; W is selected from residues of formula (II), (III) or (IV) or mixtures of (III) and (IV); wherein R₁ is as defined above; R₃ is -CH₂-O-, -CH₂-N-, -COO-, -O-, (1), -CO-NH-; Q is (2), (3) or (4) wherein M is as defined above; a is an integer from 0 to about 516; b is an integer from 0 to about 680; with the proviso that the sum of a + b cannot be 0; R₄ is a C3-C4 alkyleneoxy group; and R₅ is -CH₂-CH₂-O-, G and G<1> are end groups.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平11-505867

(43)公表日 平成11年(1999) 5月25日

(51)Int.Cl.⁶

C 1 1 D 3/37

識別記号

F I

C 1 1 D 3/37

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 46 頁)

(21)出願番号 特願平8-535351

(86) (22)出願日 平成 8 年(1996) 5 月17日

(85)翻訳文提出日 平成 9 年(1997)11月21日

(86)国際出願番号 P C T / E P 9 6 / 0 2 1 1 2

(87)国際公開番号 W O 9 6 / 3 7 5 9 7

(87)国際公開日 平成 8 年(1996)11月28日

(31)優先権主張番号 0 8 / 4 4 7 , 5 1 3

(32)優先日 1995年 5 月23日

(33)優先権主張国 米国 (U S)

(31)優先権主張番号 0 8 / 4 4 8 , 2 0 7

(32)優先日 1995年 5 月23日

(33)優先権主張国 米国 (U S)

(71)出願人 ビー・エイ・エス・エフ、コーポレーショ
ン

アメリカ合衆国 07828-1234 ニュージ
ャージー マウント オリーブ コンチネ
ンタル ドライヴ・ノース 3000

(72)発明者 スリッドハー ゴパールクリシュナン
アメリカ合衆国 48183 ミシガン ウッ
ドヘイヴン オールド フォージュ コー
ト 22136

(72)発明者 キャスリーン エム ギニー
アメリカ合衆国 48192 ミシガン ワイ
アンドotte メイプル ストリート 423

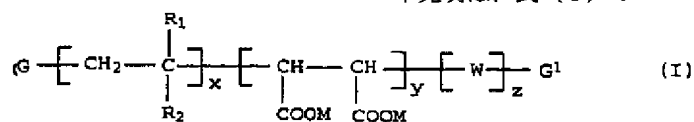
(74)代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 洗剤調製物

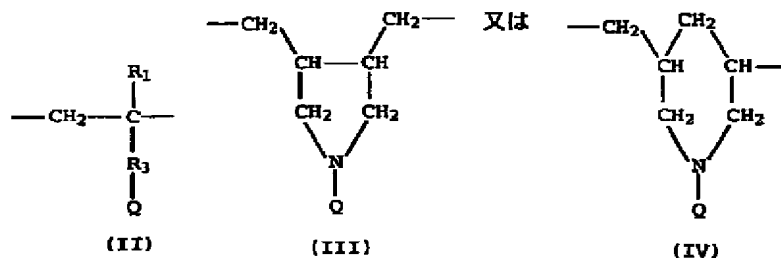
(57)【要約】

* * 本発明は、式 (I) :



[式中、x、y 及び z は整数であり、(x+y) : z は約 5 : 1 から約 1000 : 1 であり、y は 0 から x の値までのいずれかの値をとることができ；M はアルカリ金属又は水素であり；R₁ は H 又は CH₃ であり；R₂ は - ※

※ COOM、-OCH₃、-SO₃M、-O-CO-C
H₃、-CO-NH₂ であり；W は次式 (II)、(III)
又は (IV) の残基から選ばれるものであるか、



又は (III) 及び (IV) の混合物であり；上記式中、R₁

は上記したとおりであり；R₃ は

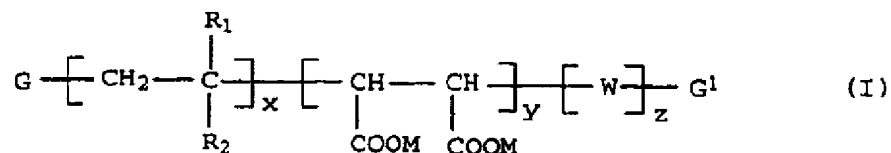
【特許請求の範囲】

1. 以下の成分：

(A) 無機ビルダー塩約5～60％；

(B) 陰イオン性、陽イオン性、両性及び双イオン性の界面活性剤から成る群より選ばれる洗剤活性物約5～70％；及び

(C) 次式(I)



[式中、

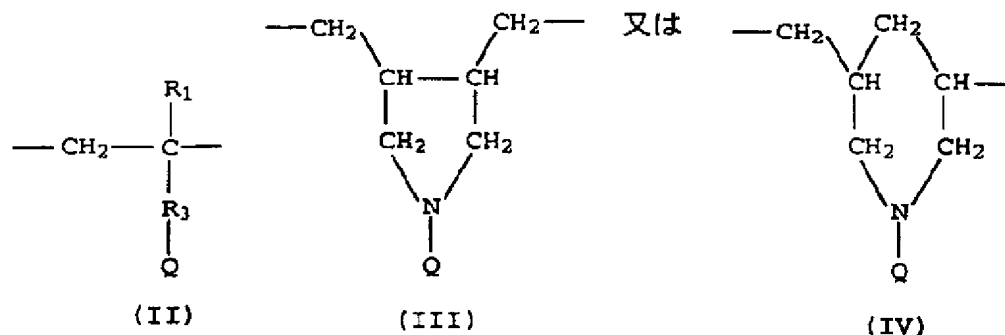
x、y及びzは整数であり、(x+y)：zは約5：1から約1000：1であり、かつyは0からxの値までのいずれかの数であってもよく；

Mはアルカリ金属又は水素であり；

R₁はH又はCH₃であり；

R₂は-COOM、-OCH₃、-SO₃M、-O-CO-CH₃、-CO-NH₂であり；

Wは次式(II)、(III)又は(IV)から選ばれるか、

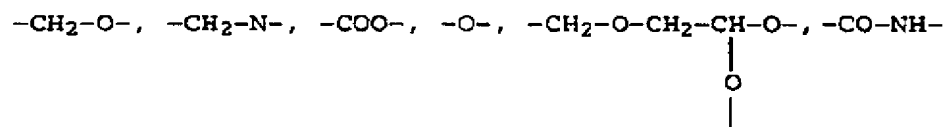


又は(III)及び(IV)の混合物であり；

ここで

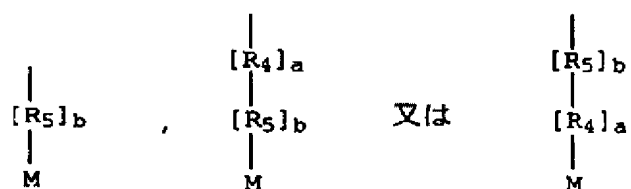
R₁は上記したとおりであり；

R₃は



であり；

Qは



であり、

ここで、

Mは前記したとおりであり、

aは0から約516の整数であり、

bは0から約680の整数であり、

但し、a + bの合計は0とはならないことを条件

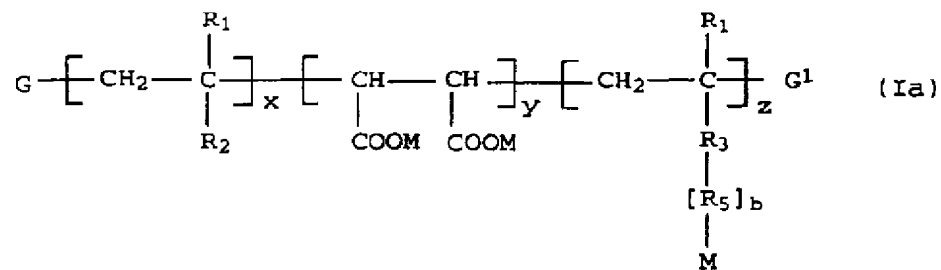
とし；

R₄はC-原子数3～4のアルキレンオキシ基であり；

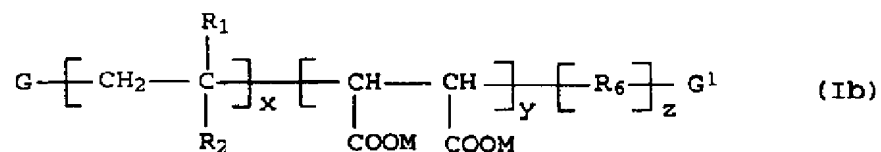
R₅は-CH₂-CH₂-Oであり；かつ

G及びG¹は末端基である]の親水性共重合体約0.01～20%を含有する水性洗剤スラリー組成物。

2. 次式：



又は



[式中、

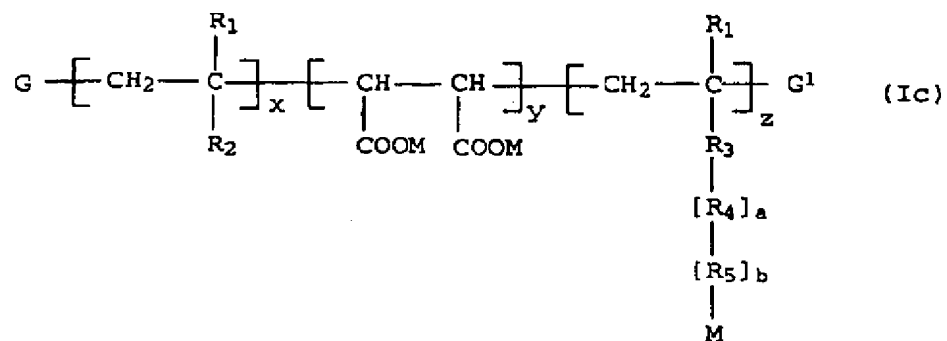
R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_5 、 M 、 G 、 G^1 、 x 、 y 及び z は請求項 1 で定義したとおりであり；

R_6 は上記式 (III) 又は (IV) の残基又はそれらの混合物であり、ここで Q は上記したとおりであり、その際

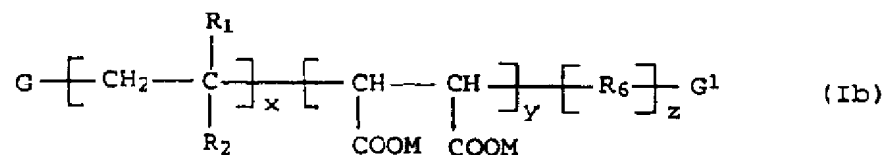
a は 0 であり、 R_5 と M は上記したとおりであり；かつ

b は約 3 から約 680 の整数である] の少なくとも 1 つの共重合体を含む、請求項 1 に記載の組成物。

3. 次式：



又は



[式中、

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 M 、 G 、 G^1 、 x 、 y 及び z は請求項 1 で定義したとおりであり；

R_6 は上記式 (III) 又は (IV) の基又はそれらの混合物である；かつ

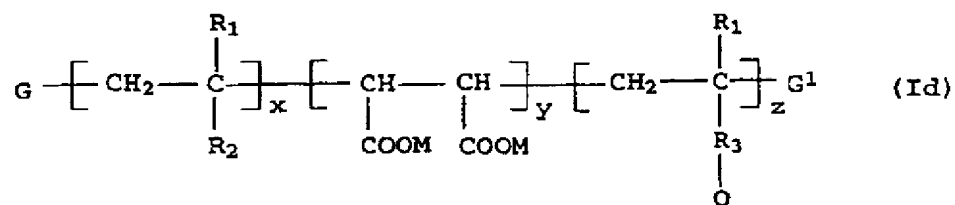
a : b は約 1 : 4 から約 1 : 99 である] の少なくとも 1 つの共重合体を含む、請求項 1 に記載の組成物。

4. (A) 約 5 ~ 65 % のソーダ灰を含むソーダ灰をベースとする無機ビルダー塩、及び

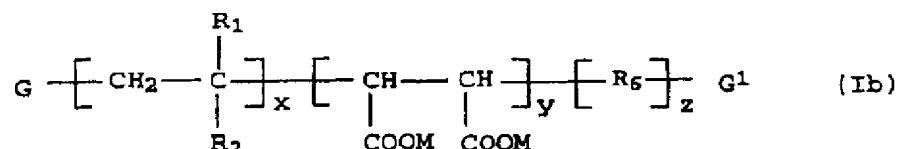
(B) 約 0.01 ~ 20 % のオキシアルキル化単量体と共重合した水性単量体を含む共重合体

を含む水性のソーダ灰をベースとする洗剤スラリー組成物。

5. 次式：



又は



[式中、

R₁、R₂、R₃、M、x、y 及び z は請求項 1 で定義したとおりであり；

R₆ は上記の式 (III) 又は (IV) の残基又はそれらの混合物であり、

G と G¹ は末端基であり、

Q は



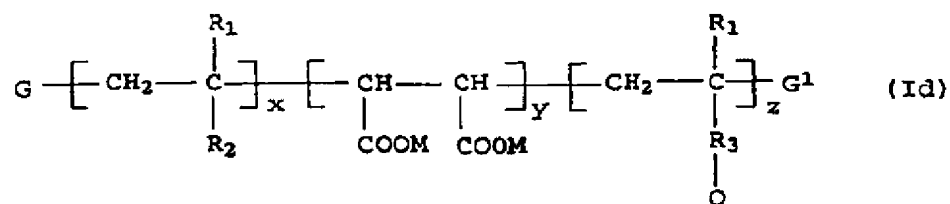
であり、かつ

a : b は約 5 : 95 から約 100 : 0 である] の少なくとも 1 つの共重合体を

含む、請求項4に記載の

組成物。

6. 次式：



[式中、

Qは



であり、かつ

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 M 、 G 、 G^1 、 x 、 y 、 z 、 a 及び b は請求項1で定義したとおりである]で表わされる抗-再沈澱性添加物を0.01から10重量%含有する、クリーニング用洗剤組成物。

7. 上記共重合体が約500から500,000の範囲の分子量を有するものである、請求項1から6までのいずれか1項に記載の組成物。

8. 上記共重合体が約1000から100,000の範囲の分子量を有するものである、請求項7に記載の組成物。

9. 上記共重合体が約1000から20,000の範囲の分子量を有するものである、請求項8に記載の

組成物。

10. 式中、 $\text{R}_1 = \text{H}$ 、 $\text{R}_2 = \text{COOM}$ 、ここで M はナトリウムであり、 $\text{R}_3 = -\text{CH}_2 - \text{O}-$ 、 $\text{R}_5 = -\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}-$ 、 $y = 0$ 、かつ b が約15である式(Ia)の共重合体を含有する、請求項2に記載の組成物。

11. 式中、 $R_1 = H$ 、 $R_2 = COOM$ 、ここでMはナトリウムであり、 $R_3 = -CH_2-O-$ 、 $y = 0$ 、 $a : b$ が約1 : 5であり、かつオキシアルキル化単量体が約1000～5000の分子量を有する式(Ic)の共重合体を含有する、請求項3に記載の組成物。

12. 式中、 $R_1 = H$ 、 $R_2 = COOM$ 、ここでMはナトリウムであり、 $R_3 = -CH_2-O-$ 、 $a : b$ が約20 : 80から80 : 20であり、かつオキシアルキル化単量体が約600から5000の範囲の分子量を有する式(Id)の共重合体を含有する、請求項5又は6に記載の組成物。

13. 請求項1、2又は3のいずれか1項に記載された共重合体から選ばれる親水性共重合体約0.01～10%を添加する工程を含む、水性の洗剤スラリーの粘度を減少させる方法。

14. 請求項1又は5のいずれか1項に記載された共重合体約0.01～10%を添加する工程を含む、水性のソーダ灰をベースとする洗剤スラリーの粘度を

減少させる方法。

15. クリーニング用の洗剤に0.01から10重量%の請求項1又は6のいずれかに定義された共重合体を添加することから成る、土壌の再沈澱を防止する方法。

16. 上記共重合体が約500から500,000の間の分子量を有するものである、請求項13から15までのいずれか1項に記載の方法。

17. 上記共重合体が約1000から100,000の間の分子量を有するものである、請求項16に記載の方法。

18. 上記共重合体が約1000から20,000の範囲の分子量を有するものである、請求項17に記載の方法。

19. 式中、 $R_1 = H$ 、 $R_2 = COOM$ 、ここでMはナトリウムであり、 $R_3 = CH_2-O-$ 、 R_5 が $-CH_2-CH_2-O-$ であり、かつbが約15である式(Ia)の共重合体を適用するものである、請求項13に記載の方法。

20. 式中、 $R_1 = H$ 、 $R_2 = COOM$ 、ここでMはナトリウムであり、 $R_3 = CH_2-O-$ 、 $y = 0$ 、 $a : b$ が約1 : 5であり、かつオキシアルキル化単量体が約1

000から5000の分子量を有するものである式(Ic)の共重合体を適用するものである、請求項13に記載の方法。

21. 式中、 $R_1 = H$ 、 $R_2 = COOM$ 、ここでMはナトリウムである、 $R_3 = -CH_2-O-$ 、 $y = 0$ 、 $a : b$ が約20 : 80から80 : 20であり、かつオキシアルキル化単量体が約600から5000の分子量を有するものである式(Id)の共重合体を適用するものである、請求項14又は15に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

洗剤調製物

本発明は、スラリーの粘度を減少させかつ、市販の粉末洗剤の製造時の処理を促進可能とする親水性共重合体を含む洗剤クラッチャースラリー組成物、並びにかかる共重合体を含むしかつ改善された抗-再沈澱特性を示すクリーニング用の洗剤調製物に関する。

背景技術

スプレー乾燥は、粉末のクリーニング用洗剤を製造するための典型的方法であり、濃縮スラリーを形成するための重炭酸アルカリ金属塩、炭酸アルカリ金属塩、珪酸アルカリ金属塩のような無機ビルダー混合物又はゼオライトのような水溶性ビルダーと水の化合に関連する。かかるスラリーは、典型的には、線状のアルキルベンゼンスルホネート、アルコールエーテルスルフェート、アルコールスルフェート、第二級アルカンスルホネート、アルファ-オレフィンスルホネート等の通常、本来的に陰イオン性である界面活性剤を含む。非イオン性の界面活性剤は、普通クラッチャーには含まれないが、少量クラッチャー中に含有させることができる；しかしながら、かかるスラリーをスプレー乾燥させることに関連する“プルーミング(pluming)”に関する環境上の懸念に特別な注意が払われ

ている。クラッチャー組成物は、クラッチャー中に60%以上の固体含量を有することができるが、典型的には約45%から60%の固体を生成する。

粉末洗剤組成物は、典型的には炭酸ナトリウムのような炭酸アルカリ金属塩の実質量をクラッチャー混合物に添加することを含む。炭酸アルカリ金属塩、特に炭酸ナトリウムは粉末洗剤調製物のかなりのパーセントを構成することができ、主にイオン交換メカニズムによりカルシウムのような硬イオンを除去し、さらに、洗剤母液にアルカリ度を与えるために添加される。典型的な粉末洗剤の製造工程において、クラッチャー混合物は乾燥ビーズを形成させるために非常に高温でスプレー塔を通して処理される。洗剤調製物が非イオン性の界面活性剤又は熱感受性の成分を含む場合は、これらの添加物は乾燥ビーズ上にスプレーされ、そして吸収される。

有意な量の炭酸アルカリ金属塩を含有するクラッチャースラリーに関連する共通の問題は、特に陰イオン性界面活性剤の存在下において、それらがゲル化しやすいことである。このゲル化はクラッチャースラリーの粘度を有意に増大させ、クラッチャースラリーを極めて処理しにくいものとする。

処理上のかかるスラリーのゲル化を減少させるため、重合性の分散剤がクラッチャー混合物に添加されてきた。かかる添加物の例は、アクリル重合体及びアク

リル／マレイン酸共重体のようなポリカルボキシレート共重合体であり、これらは少量、典型的には洗剤調製物の重量に基づいて約5%が添加される。ポリカルボキシレートを添加するとクラッチャー中の固体の分散化が生じ、そのことによりクラッチャースラリーの粘度が減少する。

米国特許第4368134号明細書は、水性洗剤スラリーの粘度を減少させるために硫酸マグネシウムに加えて水溶性クエン酸塩の使用を教示している。米国特許第4362640号明細書は、ケイ酸塩溶液とともにCO₂を添加することにより、ケイ酸ナトリウム水溶液を添加する間のクラッチャースラリーに基づく炭酸塩の粘度を減少させる方法を教示している。米国特許第4311606号明細書は、クエン酸とともにセスキカルボン酸ナトリウムを添加することによりクラッチャースラリーに基づく炭酸塩の粘度を減少させる方法を教示している。しかしながら、上述の先行文献に記載された添加物は単に分散剤として機能するだけであり、この方法により達成される粘度減少は中程度である。

クリーニングの間の繊維物上への土壌の再沈澱は他の重大な問題を提起し、この方法は、土壌の再沈澱を最少にするためにクリーニング用の洗剤調製物中に加えられる多くの添加物を十分記載している。

これらの方法は、セルロース性重合体、種々の分子

量のポリエチレングリコール、及び合成重合体のような、クリーニング用の洗剤組成物中で抗-再沈澱の利点を与える添加物の例で充滿している。特に好ましいのは、カルボキシメチルセルロース(CMC)のようなセルロース性重合体及びポリビニルピロリドンのような合成重合体である。さらに、米国特許第4548

744号、第4622378号及び第4676921号は、洗剤調製物中の抗－再沈澱剤としてアミンエトキシレートを使用することを教示している。その上、或る分子量のポリアクリル酸重合体は、クリーニング用洗剤に加えられた際に、抗－再沈澱の利益を提供する。

既知の抗－再沈澱用添加物は十分な土壤懸濁特性を有しているが、これらは特定の土壤懸濁物及び抗－再沈澱になると、特に粘度については十分な作用を有していない。ヒドロキシプロピルメチルセルロースのようなセルロース性の重合体は、油型の土壤に対して良好な抗－再沈澱性の利点を提供するが、粒子状の土壤の除去、特に粘度に対しては有意な抗－再沈澱性の利益を提供しない。

発明の目的

それゆえ、本発明の第一の目的は、上述の技術の欠点を取り除くことが可能な親水性の共重合体を提供することである。特に、上記共重合体は、水性洗剤スラリーの、殊に濃縮された、適宜ソーダ灰をベースとす

る洗剤スラリーの粘度を減少させる際に有用でなければならない。さらに、クリーニング用の洗剤に配合するための改良された抗－再沈澱特性を有する共重合体は、クリーニング処理の間の、粘土のような粒子性土壤の再沈澱を最少にする目的のために提供されるべきである。

第2の目的は、水性洗剤スラリーの粘度を減少させる方法を提供することである。

第3の目的は、ソーダ灰に基づく水性洗剤スラリーの粘度を減少させる方法を提供することである。

本発明の他の目的は、クリーニングの間の粘土のような粒子状土壤の再沈澱を防止する方法を提供することである。

発明の概要

本発明者らは、今や上記親水性共重合体を少量クラッチャースラリー組成物に配合すると、この方法が既知の粘度減少剤と比較して、スラリーの粘度を実質的に減少させることを見い出した。親水性重合体による粘度減少は、スラリー中にこの重合体を有しない場合に達成される粘度に比べて、2から3桁低いものとな

り得る。

本発明者は、又、これらの共重合体がソーダ灰をベースとする水性洗剤スラリーに少量添加されると、これが分散剤として機能し、そしてスラリーの粘度を実質的に減少させることを見出した。

これらの共重合体がクリーニング用の洗剤に添加されると、クリーニング作業の間の粘土のような粒子状土壌の再沈澱性を最小にし得ることも、本発明者により観察された。

第2の態様は、約5～60%の無機ビルダー塩、約5～70%の陰イオン性、非イオン性、陽イオン性、両性及び双イオン性の界面活性剤から成る群より選ばれる洗剤活性物、及び約0.01から10%のオキシアルキル化単量体と共重合した上記不飽和親水性単量体を有する上述の親水性共重合体を含む、粘性の減少した水性の洗剤スラリー組成物に関する。

本発明の第3の態様は、約5～65%のソーダ灰を含有する無機ビルダー、及び約0.01から20%のオキシアルキル化された単量体と共重合した不飽和親水性単量体から成る上記共重合体を含む、粘性の減少したソーダ灰に基づく、水性洗剤スラリー組成物に関する。

本発明の第4の態様は、親水性単量体とオキシアルキル化単量体から成る上記共重合体を0.01から10重量%含有し、クリーニング用洗剤として使用される常用のポリカルボキシレート重合体に比べてすぐれた抗-再沈澱性の利益を提供する、クリーニング用の洗剤組成物に関する。

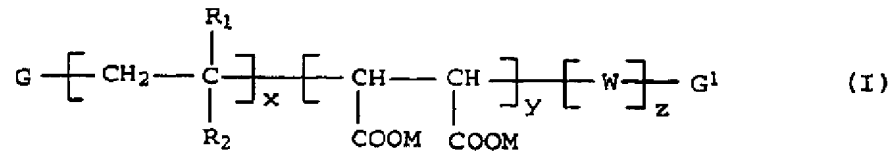
さらに、本発明の一部として、上記で定義した少なくとも一種の親水性共重合体を約0.01～10%添加

することから成る水性洗剤スラリーの粘度を減少させる方法、並びに約0.01から20%の上述した共重合体の少なくとも一種を添加することから成る、ソーダ灰をベースとする水性の洗剤スラリーの粘度を減少させる方法が提供される。

本発明の他の態様は、0.01から10重量%の少なくとも一種の上記で定義した共重合体をクリーニング用の洗剤に添加することから成る、土壌の再沈澱を防

止する方法に関する。

本発明の親水性共重合体は、好ましくは次式 (I) のものである。



式中、

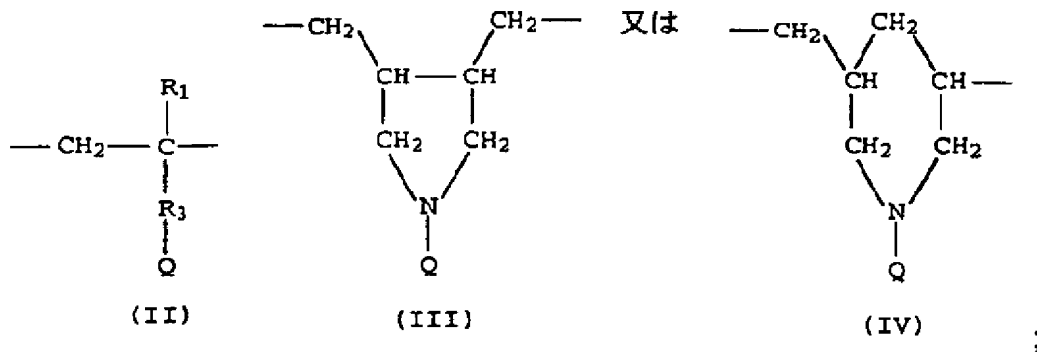
x 、 y 及び z は整数であって、 $(x + y) : z$ は約 5 : 1 から約 1000 : 1 で、かつ、 y は 0 から x の値までのいずれかの値をとることができ；

M はアルカリ金属又は水素であり；

R_1 は H 又は CH_3 であり；

R_2 は $-\text{COOM}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}_2$ であり；

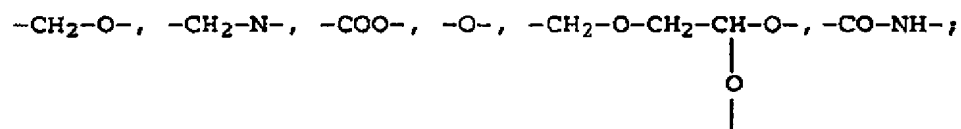
W は式 (II)、(III) 又は (IV) の基から選ばれ、又は (III) と (IV) の混合物であり、



ここで

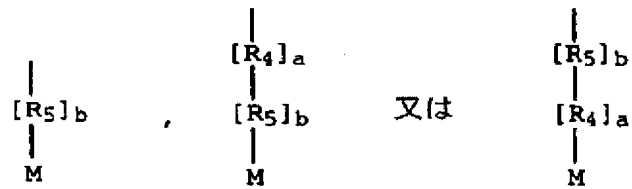
R_1 は上述したとおりであり；

R_3 は



であり；

Qは



であり、ここで

Mは上述したものであり、

aは0から約516の整数であり、

bは0から約680の整数であり、

但し、a + bの合計は0となることはできず；

R₄はC-原子数3～4のアルキレンオキシ基であり；

R₅は-CH₂-CH₂-O-であり；かつ

G及びG¹は末端基である。

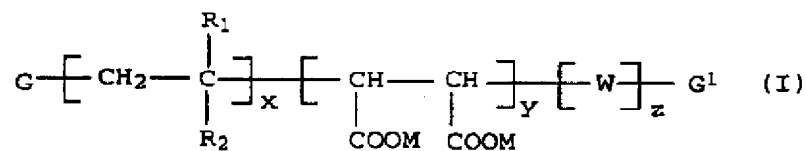
図面の簡単な説明

第1図は、水性炭酸ナトリウムスラリーの粘度を減少させる、本発明の共重合体の特性を示す。本発明の重合体の性能が、粉末状のクリーニング用の洗剤の商業的製造の間に洗剤スラリーに典型的に添加される市販の利用可能な重合体と比較されている。

第2図及び第3図は、本発明の共重合体の土壌の抗-再沈澱特性を既知の抗-再沈澱用添加物と対比して示している。

発明の詳細な説明

本発明の親水性共重合体は、好ましくは次式(I)の化合物である。



式中、

x 、 y 及び z は整数であつて、 $(x+y):z$ は約 5:1 から約 1000:1、好ましくは約 50:1 から 800:1、そして一層好ましくは約 100:1 から約 500:1、例えば 125:1 であり、そして y は 0 から x の値までのいずれかの値をとることができ、好ましくは 0 であり；

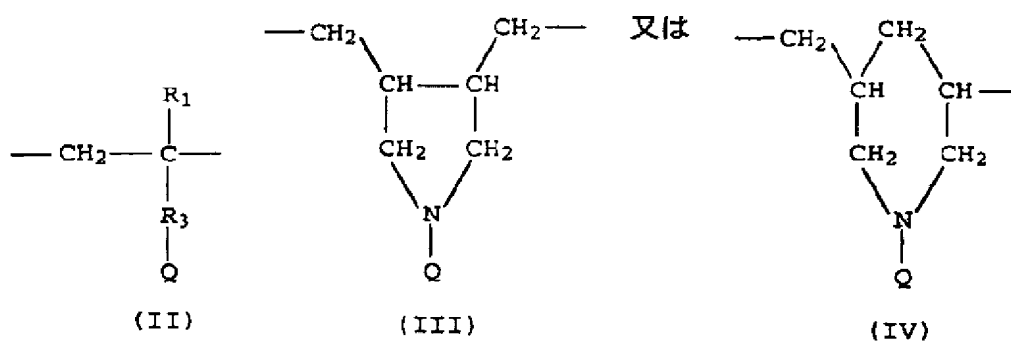
M は水素又はアルカリ金属、好ましくはナトリウム

又はカリウムである。

R_1 は H 又は CH_3 であり、好ましくは H であり；

R_2 は $-COOM$ 、 $-OCH_3$ 、 $-SO_3M$ 、 $-O-CO-CH_3$ 、 $-CO-NH_2$ 、好ましくは $-COOM$ であり；

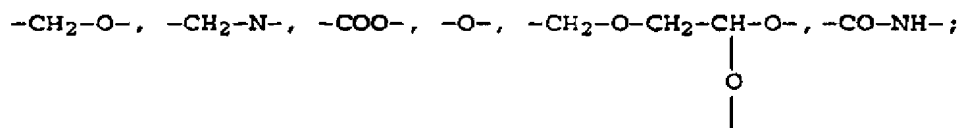
W は式 (II)、(III) 又は (IV) の基から選ばれ、又は (III) 及び (IV) の混合物であり、好ましくは式 (II) 又は (III) の基であり、



ここで、

R_1 は上述のとおりであり；

R_3 は

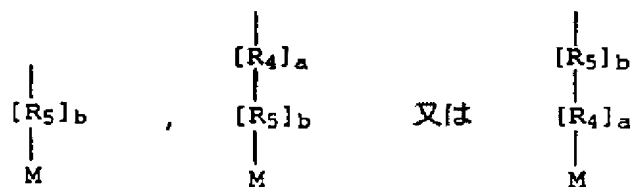


であり；

好ましくは $-CH_2-O-$ であり；

好ましくは R_3 は残りの遊離の化学結合を介して重合体骨格に結合しており；

Q は



であり、ここで

Mは上述のとおりであり、

aは0から約516の整数であり、

bは0から約680の整数であり、

但し、a + bの合計は0となりえないものであり、

R₄はC-原子数3～4のアルキレンオキシ基であり；

R₅は-CH₂-CH₂-O-であり；かつ

G及びG¹はOH、SH、SR₇、SO₃M、OR₇又はHのような末端基であり、R₇はアルキル又はアリールである。G及びG¹は同一の意味であってもよい。

本発明の一つの好ましい態様により、aが0であり、bが約3から約680；好ましくは約8から約225、より好ましくは約12から約135、最も好ましくは約15である、式(1)の共重合体が提供される。

他の好ましい態様において、a : bの割合は約5 : 95から約100 : 1の間であり、好ましくは約20 : 80から約80 : 20である。

a : bが約1 : 4から約1 : 99、好ましくは約1 : 5から約1 : 20、そして特には約1 : 5である、

共重合体が好ましい。

好ましくは、側鎖中のaとbの値はR₄とR₅の結合量が、オキシアルキル化単量体が水中で少くとも約500 g / l、好ましくは少くとも約700 g / lの溶解度を有するようにさせる、そのようなものである。R₄とR₅は交換可能なものであり、側鎖中にランダムに分布しうるものである。

共重合体の分子量は、ゲル透過性クロマトグラフィーで測定したとき、約500から500,000の範囲にあるべきである。好ましくは、分子量は約1000から100,000の範囲内にあり、より好ましくは約1000から2000

0 の範囲内にある（重量平均分子量－W A M W；異なる特定がない場合には、ここでは分子量はW A M Wという用語で与えられる）。

本発明の親水性共重合体は、少くとも2種の異なる単量体、不飽和親水性単量体とオキシアルキル化単量体を共重合させて製造される。これらの単量体は、重合体骨格中の単量体として重合された形態中にランダムに分布し得る。

本発明において有用な不飽和親水性単量体の例には、アクリル酸、マレイン酸、マレイン酸無水物、メタアクリル酸、メタアクリル酸エステル及び置換メタアクリル酸エステル、酢酸ビニル、上記オキシアルキル化された単量体と共重合しさらにポリビニルアルコールに加水分解された酢酸ビニル、ビニルアルコール、

ポリビニルアルコール、メチルビニルエーテル、クロトン酸、イタコン酸、ビニル酢酸、及びビニルスルホネートが含まれる。好ましくは、式Iの親水性共重合体の不飽和親水性単量体成分は、アクリル酸である。

オキシアルキル化単量体の例は、少くとも1個の酸性の水素を有する重合可能なオレフィン性基を有し、アルキレンオキシドと付加反応を生じ得る成分である。また、最初に重合し、次いでオキシアルキル化されて所望の生成物を与える酸性の水素を有する単量体を含むことも可能である。例えば、アリルアルコールは、酸素上に酸性の水素を有する重合可能なオレフィン性を有するモノ官能性の開始剤であり、アルキレンオキシドに添加することが可能であるから特に好ましい。同様に、ジアリルアミンは窒素上に酸性の水素をもち、重合可能なオレフィン性基を有する他のモノ官能性の開始剤に相当し、アルキレンオキシドに付加し得る。共重合体のオキシアルキル化された単量体の他の例として、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、又は3-アリルオキシ-1,2-プロパンジオールのいずれかとアルキレンオキシドとの反応生成物が含まれる。

本発明の種々の態様によるオキシアルキル化単量体の分子量は、約200から30,000、好ましくは約300から15,000、かつより好ましくは約600から5000の範囲内にあるべきである。

好適なものは、例えばアリルアルコールへエチレンオキシドが付加したオキシ

エチル化単量体である。この単量体は約700の分子量を有し、かつ R_4 は式一
 $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ で表わされるオキシエチレン基である。

好ましい親水性共重合体は、アクリル酸単量体がアリルアルコールとエチレン
 オキシドのアダクトとの重合から生ずるものであり、すなわち、 $y=0$ 、 $R_1=$
 H 、 $R_2=\text{COOM}$ 、ここでMはナトリウムである、Wは式(II)の基であり、
 ここで $R_3=\text{CH}_2-\text{O}$ 、 R_5 が $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ であり、かつbが約15で
 ある式Iの共重合体である。

他の好ましいオキシアルキル化された単量体は、アリルアルコールのプロピレ
 ンオキシド及びエチレンオキシドアダクトである。この単量体は、約3800の
 分子量を有し、 R_4 が式 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}$ で表わされるプロピレンオ
 キシ基であり、かつ R_5 が $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ である。この単量体において、 R_1
 $=\text{H}$ 、 $R_2=\text{COOM}$ 、 $R_3=\text{CH}_2-\text{O}$ 、及び $y=0$ である。オキシアルキル化
 された単量体中のa:bの重量パーセント割合は、好ましくは20:80である
 。

好適なオキシアルキル化された単量体は、又、アリルアルコールのプロピレ
 ンオキシド及びエチレンオキシドアダクトである。この単量体は約700の分子量
 を有し、 R_4 がプロピレン基であり、かつ R_5 が $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ である。この
 単量体において、 $R_1=\text{H}$ 、 $R_2=\text{COOM}$ 、 $R_3=\text{CH}_2-\text{O}$ 、及び $y=0$ である
 。オキシアルキル化された単量体中のa:bの重量パーセント割合は、好ましく
 は約80:20である。

その他の好ましいオキシアルキル化された単量体は、約1500から3800
 の分子量を有するアリルアルコールのプロピレンオキシド及びエチレンオキシド
 アダクトである。このオキシアルキル化された単量体において、 $R_1=\text{H}$ 、 $R_2=$
 COOM 、 $R_3=\text{CH}_2-\text{O}$ 、及び $y=0$ であり、a:bの割合は約1:5である
 。

オキシアルキル化された基は、このオキシアルキル化された単量体の側鎖に相
 当する。この側鎖は本質的に親水性であり；即ち、この側鎖は骨格の炭素原子へ
 の結合から分離されたとき、大きな水溶性を有する。親水性の側鎖を有する単量

体単位は、側鎖と同様の溶解特性を有する。好ましくは、側鎖は骨格への結合から分離されたとき、少くとも約500g/l、かつ一層好ましくは約700g/lの水溶解性を有するであろう。さらに、全側鎖はその大きな水溶性のため、本質的に親水性である。

前記した親水性の共重合体は、以後記載されるように、好ましくは洗剤スラリーの粘性を減ずるために、

又は洗剤の抗-再沈澱特性を改善するために、洗剤組成物に添加される。

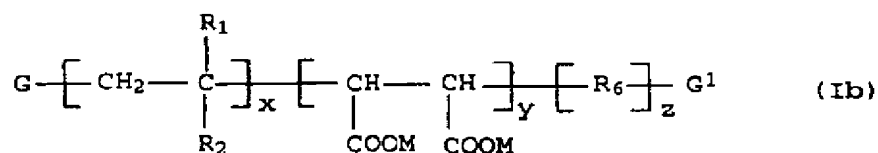
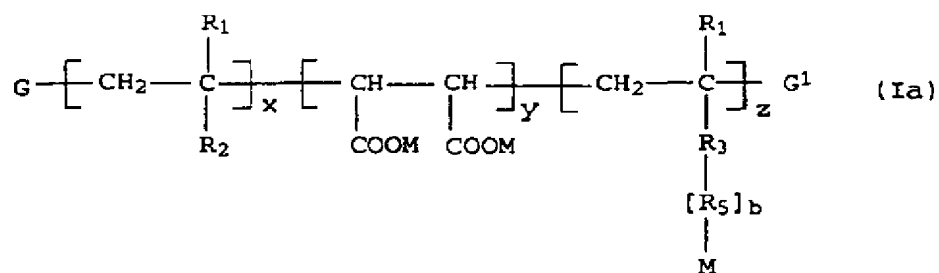
第1の好ましい本発明の水性洗剤スラリー組成物は、次のものを含む：

(A) 約5～60%、好ましくは約15から50%の、一層好ましくは約25から40%の無機ビルダー塩；

(B) 約5～70%、好ましくは約10から45%かつ一層好ましくは約15から35%の、陰イオン性、非イオン性、陽イオン性、両性及び双イオン性の界面活性剤から成る群から選ばれる洗剤活性物；及び

(C) 約0.01～10%のオキシエチル化された単量体と共重合した親水性の単量体を有する前記親水性共重合体。好ましくは、本発明の共重合体は典型的なクリーニング用調製物の約0.5から7%、一層好ましくは約1から5%を構成する（他に記述がない場合には、全ての重量パーセントは、洗剤調製物の全重量に基づくものである）。

好ましくは、この組成物は次式で表わされる少くとも一種の共重合体を含む：



式中、

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_5 、 M 、 G 、 G^1 、 x 、 y 、及び z は前記したとおりであり

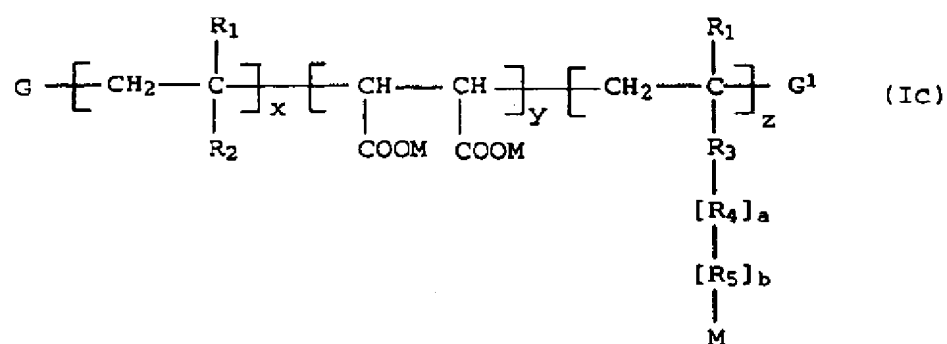
；

R_6 は前記の式(III)又は(IV)の基であるか、又はそれらの混合物であり、
ここで Q は前記したとおりであり、その際に以下の事項を条件とする：

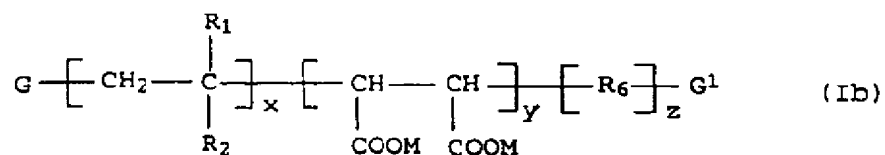
a は0であり、 R_5 と M は前記したとおりであり；かつ

b は約3から約680の整数である。

代わりに、この組成物は次式のものの少くとも一種の共重合体を含む得る：



又は



式中、

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 M 、 G 、 G^1 、 x 、 y 及び z は前記したとおりであり；

R_6 は前記の式 (III) 又は (IV) の基であるか、それらの混合物であり；かつ $a : b$ は約 1 : 4 から約 1 : 99 である。

本発明の他の好ましい組成物は、以下のものを含むソーダ灰をベースとする水性の洗剤スラリー組成物である：

(A) 約 5～65%、好ましくは約 15 から 55% の、一層好ましくは約 35 から 50% のソーダ灰（即ち炭酸ナトリウム）を含む無機ビルダー塩及び

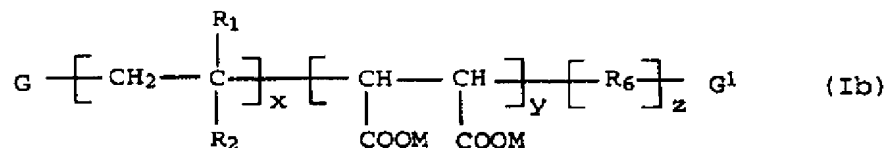
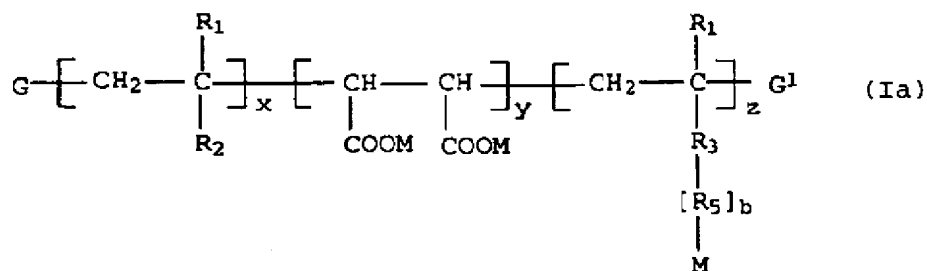
(B) 約 0.01～20% のオキシアルキル化単量体と重合した親水性単量体を含む共重合体。

好ましくは、本発明の共重合体は約 1% から 14% のスラリー組成物であり、より好ましくは 2% から 5% のスラリー組成物である（他に記載のない場合は、すべての重量% はスラリー組成物中の全固体重量に基づいている）。

必要に応じて、炭酸ナトリウムを含めて無機ビルダー塩の全量が上記したようになるように、このスラリー組成物は約 0～20%、好ましくは約 10～15% の炭酸ナトリウム以外の無機ビルダー塩を含有してもよい。

また、水性のソーダ灰スラリー組成物は、適宜、クリーニング用の組成物において通常、使用されている少量の界面活性剤又は洗剤活性物を含むことができる。

これらのソーダ灰に基づく組成物は、好ましくは少くとも一種の次式の共重合体を含有する：



式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 M 、 G 、 G^1 、 x 、 y 及び z は前記したとおりであり；

R_6 は前記式 (III) 又は (IV) の残基又はそれらの混合物であり、

Q は

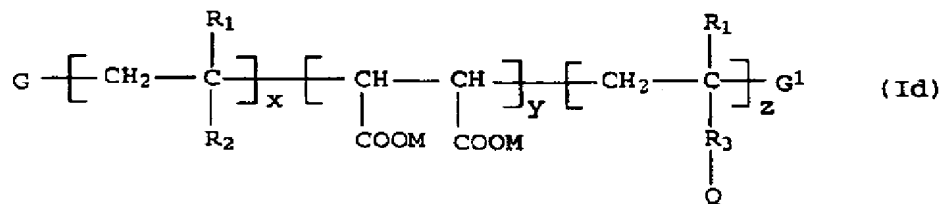


であり、かつ

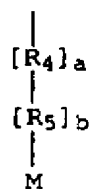
$a : b$ は約 5 : 95 から約 100 : 0 である。

さらに、他の好ましい組成物は、約 0.01 から 10%、好ましくは約 0.5 から 6%、かつ、より好ましくは約 2 重量%の、水性単量体とオキシアルキル化された単量体の共重合体から成る抗-再沈澱用添加物を含有する、クリーニング用の洗剤組成物である。

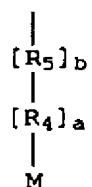
好ましくは、このクリーニング用の組成物は次式を有する共重合体を含む：



式中、Q は



であり、これは他に記載がないときは、好ましいものである、又は



であり、かつ

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 M 、 G 、 G^1 、 x 、 y 、 z 、 a 及び b は前記したとおりである。

本発明の組成物で使用する無機ビルダー塩は、炭酸アルカリ金属塩、重炭酸アルカリ金属塩、珪酸アルカリ金属塩、リン酸アルカリ金属塩、及びゼオライトから成る群より選んでもよい。好ましくは、洗剤スラリー組成物は主要量の、例えば約15から45%、好ましくは約25から35%の炭酸ナトリウム又はカリウムのような炭酸アルカリ金属塩を含有する。ビルダー物質は水中の遊離のカルシウム又はマグネシウムイオンを封鎖し、より好ましい洗浄作用を促進する。ビルダーにより与えられる付加的な利点は、アルカリ度及び土壌の懸濁特性を増大することである。イオン交換機序により硬イオンを水中から除去する水不溶性のビルダーは、ゼオライトと呼ばれる結晶状の又は不定形

のアルミノ珪酸塩である。典型的なゼオライトは一価のカチオン-交換化合物であり、かかる結晶型のゼオライトの例は、ゼオライトA、ゼオライトX又はゼオライトYである。上述のゼオライトは典型的には洗剤組成物中でビルダーとして使用される。かかるタイプのゼオライトのより詳細な記載はD. W. Breckの著作のZeolite Molecular Sieve(1984)中に見い出すことができる。また、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸のアルカリ金属塩のような二次的なビルダーも、本発明の洗剤組成物中で使用することができる。当該分野の当業者に知

られている他の二次的ビルダーも使用することができる。

本発明の組成物で使用される洗剤活性物は、陰イオン性、非イオン性、陽イオン性、両性の及び双イオン性の当業者に既知の界面活性剤から成る群より選んでもよい。これらの界面活性剤の例は、参考として本明細書に取り込まれる、McCUTCHEON, Detergents and Emulsifiers (1993) 中に見い出すことができる。非イオン性の界面活性剤の例は、線状又は分枝状の、約6から18の、好ましくは約10から14のHLBを有する、通常使用される界面活性剤であろう。かかる非イオン性の洗剤の例はアルキルフェノールオキシアルキレート（好ましくはオキシエチレート）及びアルコールオキシエチレートである。アルキルフェノールオキシアルキレートの例は、約1から15モルの

エチレンオキシド又はプロピレンオキシド又はこれらの混合物とともにC-原子数6から18のアルキルフェノール、好ましくはC-原子数7から8のものを含有する。アルコールオキシアルキレートの例は、約1から15モルのエチレンオキシド又はプロピレンオキシド又はこれらの混合物とC-原子数6から18のアルコールを含む。かかるタイプの非イオン性界面活性剤のあるものは、BASF社からPLURAFACという商標で入手される。他のタイプの非イオン性界面活性剤は、シェル社からNEODOLという商標名で入手される。特に、NEODOL[®] 25-7という商標名の平均7モルのエチレンオキシドをもつC-原子数12から15のアルコールは、とりわけ、本発明で使用されるクリーニング用の洗剤組成物を製造する際に有用である。非イオン性界面活性剤の他の例として、エチレンジアミンとエチレンオキシド及びプロピレンオキシドの縮合により製造される生成物（BASF, TETRONIC[®]及びTETRONIC[®]R）が含まれる。また、エチレングリコール及びプロピレングリコールとエチレンオキシド及びプロピレンオキシドの縮合生成物も含まれる（BASF, PLURONIC[®]及びPLURONIC[®]R）。他の非イオン性界面活性剤には、さらにアルキルポリグリコシド、長鎖脂肪族第三級アミノオキシド及びホスフィンオキシドが含まれる。

洗浄分野で使用される典型的な陰イオン性界面活性剤には、C-原子数6から22、好ましくは12から15の有機スルフェート及びスルホネートの合成的に得られる水溶性アルカリ金属塩が含まれる。通常使用される陰イオン性の界面活性剤は、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウム、及びアルキルエーテル硫酸ナトリウムである。他の例としては、N-アルキルグルコサミド、脂肪酸と水酸化ナトリウムにより中和したイセチオン酸の反応生成物、タロー又はココナッツ油に由来する高級アルコールの硫酸エステル、及びアルファメチルエステルスルホネートが含まれる。

両性の洗剤の例としては、複素環式第二級又は第三級アミンの直鎖状又は分枝状の脂肪族誘導体が含まれる。分子の脂肪族部位は、典型的には約8から20の、好ましくは12から15の炭素原子を含有する。双イオン性洗剤には、直鎖状又は分枝状の第4級アンモニウム、ホスホニウム塩又はスルホニウム化合物が含まれる。

今までに述べた洗剤スラリー組成物は、洗剤組成物を製造するために使用しうる。このスラリーはスプレー乾燥させることができ、かつ当該分野で既知の酵素、抗-再沈澱用剤、光増白剤、並びに染料及び香料のような添加成分を加えることができる。他の適宜成分として、繊維物柔軟剤、泡抑止剤、及び酸素又は塩素放出漂白剤が含まれる。

出漂白剤が含まれる。

本発明の一部としての親水性共重合体は、以下の工程により当業者ならば製造しうるが、ここでアリルアルコールとアルキレンオキシドのアダクツは非限定的な実例によりアクリル酸と共重合される。

実施例

以下の例は、本発明の種々の態様により製造される親水性共重合体の有効性を示すために用いられるであろう。

これらの例は、本発明の範囲を制限するものとして構成されている訳ではない。

例 1

オキシアルキル化単量体（アルキレンオキシド＝プロピレンオキシド及びエチ

レンオキシド)を含む親水性共重合体の製造

(A) オキシアルキル化単量体(アリルアルコールのアルキレンオキシドアダクト)の製造

蒸気加熱、真空化及び窒素加圧しうる装置及び攪拌器を備えた2ガロンのステンレススチールのオートクレーブに、アリルアルコール396.2gとカリウムトートキシド44.1gの均一な混合物を充填した。この容器を密閉し、窒素で不純物を除き、かつ窒素で90psigに加圧した。次いで、圧力を2psigに解放し、容器の温度を80℃に調節した。最初に、1時間かけてプロピレンオキシド125gを添加した。温度

を75から85℃に維持し、圧力は<90psigに維持した。次いで、75~85℃、<90psigの圧力で、1時間かけてプロピレンオキシド200gを添加した。さらに、100~110℃、かつ<90psigの圧力で1時間かけて、プロピレンオキシド400gを添加した。残りのプロピレンオキシド4551.2gは、時間当たり500g、及び120~130℃、<90psigの圧力で充填した。すべてのプロピレンオキシドが添加された後で、この混合物を125℃で2時間反応させ、容器は0psigに解放した。この物質を<10mmHg、125℃で1時間ストリップし、次いで50℃に冷却し、分析のために中間保持タンクに充填した。

蒸気加熱、真空化及び窒素加圧が可能であり、攪拌器を備えた5ガロンのステンレススチールのオートクレーブに、アリルアルコールプロピレンオキシド中間体2696.8gを充填した。この容器を密閉し、窒素で90psigに加圧し、そして2psigに開放した。この操作を2回以上繰り返した。温度を145℃に調節し、窒素で34psigに再調節した。この容器に、1時間当たり1400gでエチレンオキシド10788.9gを充填した。温度を140~150℃に、圧力は<90psigに維持した。圧力が85psig以上に上昇したら、エチレンオキシドの添加をゆっくり行った。それでもこの圧力以下に下げることができないときは、

添加を中断し、145℃で30分間反応させた。容器はゆっくりと0psigに解放

し、再び34 psigに窒素を充填した。添加は140～150℃、<90 psigの圧力で続行した。すべてのエチレンオキシドが添加された後で、この物質を145℃にて1時間保持した。次いで、90℃に冷却し、85%リン酸14.3 gを添加した。この物質を30分間混合し、次いで100℃で1時間ストリッピングした。このバッチを70℃に冷却し、保持タンクに移した。この生成物は、ピリジン中の無水フタル酸のエステル化により、数平均分子量が4091であることが判った。

(B) オキシアルキル化単量体と親水性単量体（アクリル酸）の重合

機械的攪拌器、還流冷却器、温度計、及び供給管路への出口を備えた2リットルの四口フラスコに、蒸留水301 gと70%亜リン酸2.6 gを添加した。この溶液を95℃に加熱し、かつ水アクリル酸555.4 g及びアリルアルコール開始化プロポキシ化エトキシレート（I）（分子量3500）を含む単量体混合物、38%の重亜硫酸ナトリウム溶液132 g及び10.9%の過硫酸ナトリウム溶液155.4 gから成るレドックス開始剤システムを線形かつ別個にフラスコに供給し、その間、温度を95±3℃に維持した。重亜硫酸ナトリウム溶液及び単量体の混合原料は4時間かけて添加し、一方、過硫酸ナトリウム溶液は4.2

5時間かけて添加した。3個の供給物は回転ピストンポンプに接続されたテフロン製の1/8インチの管系を通して添加した。ポンプに取り付けられたほぼ標準サイズのガラス貯蔵器は、精密な供給速度を維持するために0.1 gの正確さで単量体の混合物と開始剤供給物のバランスを保持した。添加が完了したら、この系を80℃に冷却した。後重合剤（postpolymerizer）として、80℃にて0.5時間かけて2.4%の2,2'-アゾビス（N,N'-ジメチレンイソブチルアミジン）ジヒドロクロリド溶液25.3 gを添加した。添加が完了したら、この系を80℃で2時間反応させた。反応後、この系を60℃に冷却させ、50%の水酸化ナトリウム溶液658 gを添加して、溶液のpHを約7に調節した。生成した中性の重合体溶液は、約40%の固体含量を有していた。

例 2

オキシエチル化された単量体を含む親水性の共重合体の製造

(A) オキシエチル単量体(アリルアルコールのエチレンオキシドアダクト)の製造

蒸気加熱、真空化及び窒素加圧が可能で、攪拌器を備えた1ガロンのステンレススチールのオートクレーブに、アリルアルコール210.5gとカリウムトートキシドの均一な混合物を充填した。この容器を密閉し、窒素を充填し、窒素で90psigに加圧した。こ

の圧力を34psigに再調節し、容器の温度を80℃に調節した。最初に、75～85℃かつ<90psigの圧力で1時間かけて、エチレンオキシド75gを充填した。次に、1時間かけて75～85℃、<90psigでエチレンオキシド125gを充填した。残りのエチレンオキシド2140.9gは、145～155℃、<90psigの圧力で8時間かけて添加した。

すべてのエチレンオキシドを添加した後で、この混合物を150℃で2時間反応させ、この容器を0psigに解放した。この物質を<10mmHgかつ125℃で1時間ストリップングし、分析のために中間保持用タンクに導いた。この混合物はアリルアルコールエチレンオキシド中間体であると想定された。

蒸気加熱、真空化、窒素加圧が可能であり、攪拌器を有する2ガロンのステンレススチールのオートクレーブに、アリルアルコールエチレンオキシド中間体498.8gを充填した。この容器を密閉し、窒素で90psigに加圧し、かつ2psigに排気させた。この操作を2度以上繰り返した。温度を145℃に調節し、窒素で圧力を34psigに再調節した。この容器にエチレンオキシドを時間当たり275gの割合で2198.3g充填した。温度を140～150℃維持し、圧力は<90psigに維持した。圧力が85psig以上に上昇したら、エチレンオキシドの添加を緩めた。この操作によっても圧力を下げることができなかった場合には

、添加を中断し、145℃で30分間反応させた。この容器を0psigにゆっくりと排気させ、再び34psigまで窒素を添加した。この添加は140から150℃、<90psigの圧力で続けた。

すべてのエチレンオキシドが添加された後で、この物質を145℃で1時間保持した。次いで、90℃に冷却し、85%のリン酸2.9 gを添加した。この物質を30分間混合し、次いで100℃で1時間真空ストリッピングを行った。このバッチを70℃に冷却し、保持用タンクに放出させた。ピリジン中での無水フタル酸エステル化によれば、アリアルアルコール生成物のエチレンオキシド付加物は4095 g/モルの数平均分子量を有することが判明した。

(B) オキシエチル化単量体と親水性単量体(アクリル酸)の共重合

機械的攪拌器、還流冷却器及び供給管路への出口を備えた21の四口フラスコに、蒸留水301 g、70%リン酸2.6 gを添加した。この溶液を95℃に加熱し、その間に、水アクリル酸555.4 gとアリアルアルコール開始化エトキシレート(分子量3800)62.8 gから成る単量体混合物及び38%重亜硫酸ナトリウム132 gと10.9%の過硫酸ナトリウム155.2 gから成るレッドクス開始剤系を、95(±3)℃の温度を維持しながら、線形にかつ別個にフラスコに加えた。重亜硫酸ナトリウム溶液と単量体混

合物原料は4時間かけて添加し、一方、過硫酸ナトリウム溶液は4.25時間かけて添加した。この3個の供給物は回転ピストンポンプに接続されたテフロン[®]1/8インチのチューブ状管路を介して添加した。ポンプに接続したほぼ標準の大きさの貯蔵庫は精密な供給速度を維持するために、単量体混合物と開始剤原料のバランスを0.1 gの正確さで保持した。

添加が完了したら、この系を80℃に冷却した。この温度で、後重合剤として、2.4%の2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン)ジヒドロクロリド溶液25.3 gを0.5時間かけて添加した。添加が完了したら、この系を80℃で2時間反応させた。反応後、この系を60℃に冷却させ、溶液のpHを50%の水酸化ナトリウム溶液658 gを添加して約7に調節した。生じた中性の重合体溶液はほぼ、約50%の固体含量を有していた。

例3

水性の洗剤スラリー組成物中におけるオキシアルキル化共重合体の粘度減少特性

この例は、本発明の親水性共重合体が水性の洗剤スラリー組成物中に少量添加されたときの粘度減少特性を記述する。第1表中の各欄の数は、洗剤調製物中の各成分の活性重量パーセントに関するものである。第1表に報告されている粘度値は、20 rpmでスピンドル#4を使用してブルックフィールド粘度計(RVTモデル)で測定したブルックフィールド粘度である。すべての粘度測定は、試料調製後25℃で速やかに行った。本発明の親水性共重合体の粘度減少特性は、珪酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、リン酸アルカリ金属塩、及びゼオライトのような異なるビルダーを有する濃い洗剤水性組成物中で測定された。本発明の範囲内にある共重合体である重合体CとDの性能が、洗剤組成物中で広く使用されている慣用のポリカルボキシレート(重合体AとB)と対比されている。

第1表に示されている調製物で使用されている非イオン性の界面活性剤は、シェルの製品であるNEODOL[®]25-7である。線状のアルキルベンゼンスルホン酸、ナトリウム塩(LAS)は、Vista C-560スラリーという名前でVista社から入手された。ゼオライトは、Valley ForgeのPQコーポから入手しうる、VALFOR[®]100として知られている“ゼオライトA”であった。炭酸ナトリウムは、FMC社から“FMC Grade 100”という名前で得られるものであった。使用したクエン酸ナトリウムは、Mallinckrodt Specialty Chemical Company社から入手されたクエン酸ナトリウム二水和物であった。ピロリン酸テトラカリウム塩は、Stauffer Chemical Companyより入手された。第1表で示される重合体A及びBは、比較目的のために使用されている。重合体Aは、SOKALAN CP5という商標名でBAS

F社から入手しうる、重量平均分子量が70,000であるアクリル酸とマレイン酸の共重合体のナトリウム塩である。重合体Bは、SOKALAN PA39CLという商標名でBASF社から入手しうる、重量平均分子量が8000であるアクリル酸のホモポリマーのナトリウム塩である。

第1表に示されている重合体Cは、本発明の範囲内にある、オキシアルキル化アリルアルコールとアクリル酸の共重合体であり、オキシアルキル化アリルアル

コールに対するアクリル酸の重量比を90:10に、モル比を約474:1にして、例2に従って製造されるものである。オキシアルキル化単量体成分は、約3800の分子量を有していた。この単量体において、 $R_1 = H$ 、 $R_2 = COONa$ 、 $R_3 = CH_2 - O$ 、 $R_4 = -CH_2 - CH(CH_3) - O$ 、 $R_5 = -CH_2 - CH_2 - O$ で $y = 0$ である。a:bの割合は、約1:5であった。重合体Cの平均分子量は、約16000である。

第1表に示される重合体Dは、本発明の範囲内にある、オキシアルキル化アリルアルコールとアクリル酸の共重合体であり、オキシアルキル化アリルアルコールに対するアクリル酸の割合は重量比で85:15であり、分子量の割合は約123:1であり、例1により製造される。オキシアルキル化単量体成分は約1500の分子量を有していた。この単量体において、

$R_1 = H$ 、 $R_2 = COONa$ 、 $R_3 = CH_2 - O$ 、 $R_4 = -CH_2 - CH(CH_3) - O$ 、 $R_5 = -CH_2 - CH_2 - O$ であり、そして $y = 0$ である。a:bの割合は約1:5であった。重合体Dの平均分子量は9280であった。

第1表

成分%	例 3/1	例 3/2	例 3/3	例 3/4	例 3/5	例 3/6	例 3/7	例 3/8	例 3/9	例 3/10	例 3/11	例 3/12
LAS	30	30	20	20	20	20	20	20	20	15	15	15
非イオン性	7	7	7	7	7	7	7	7	7	5	5	5
炭酸ナトリウム			23	23	23	23	5	5	5			
クエン酸ナトリウム	22	22										
TKPP							18	18	18			
ゼオライト A										30	30	30
重合体 A						1					1	
重合体 B					1			1				
重合体 C		1										
重合体 D				1					1			
水	41	40	50	49	49	49	50	49	49	50	49	49
粘度、20 rpm, cps	N/M	210	4600	182	4000	ゲル	1690	ゲル	68	2000	2200	840

第1表は、クラッチャースラリーの粘度を減少するための分散剤として典型的に使用されるソカラン (sokalan) CP5 やソカラン (Sokalan) PA30C1 重合体のような慣用のポリカルボキシレートに比べて、本発明の共重合体が界面活

性剤や無機ビルダーを含有する水性洗剤スラリーの粘度を数桁減少できることを示している。本発明の重合体C及びDの粘度減少特性も又、重合体を含有しない洗剤のスラリーの粘度と比較されている。

例4

ソーダ灰をベースとする水性洗剤組成物中のオキシアルキル化共重合体の粘度ー減少特性

以下の実験は、本発明の共重合体がソーダ灰をベースとする水性の洗剤スラリーに少量添加された際の粘度減少特性を記載する。これらの実験は本発明の範囲を限定するものとして理解されるべきではない。

炭酸ナトリウムは、FMC社から“FMC Grade 100”という名前で入手された。第1図に示されている重合体Eは本発明の範囲内の式Iのものであり、オキシアルキル化アリルアルコールとアクリル酸の共重合体であって、オキシアルキル化アリルアルコールに対するアクリル酸の割合は重量比で90:10であり、モル比は約474:1であることを除いて例2により製造される。オキシアルキル化単量体成分は約3800の分子量を有しており、 R_4 は式 $-CH_2-C$

$H(CH_3)-O$ で表わされるプロピレンオキシ基であり、 R_5 は $-CH_2-CH_2-O$ であった。この単量体において、 $R_1=H$ 、 $R_2=COONa$ 、 $R_3=CH_2-O$ 、 $y=0$ であり、 $a:b$ の割合は20:80である。

第1図に示されている重合体Fは本発明の範囲内にある式Iの、アクリル酸とオキシアルキル化アリルアルコールの共重合体であり、オキシアルキル化アリルアルコールに対するアクリル酸の割合が93:7で、モル比が約123:1であることを除いて、例1により製造される。オキシアルキル化単量体は約700の分子量を有する。Qは R_5 が直接に R_3 に結合し； R_4 が式 $-CH_2-CH(CH_3)-O$ で表わされるプロピレンオキシ基であり、かつ R_5 が $-CH_2-CH_2-O$ であるような構造のものである。この単量体において、 $R_1=H$ 、 $R_2=COONa$ 、 $R_3=CH_2-O$ 、及び $y=0$ である。

第1図において使用されるソカラン(Sokalan)®

PA30C1は、BASF社から購入できる分子量が8000のポリアクリル酸のナトリウム塩である。ま

た、Sokalan® PA75重合体は、BASF社から商業的に入手しうる分子量が90,000のポリアクリル酸のナトリウム塩である。ソカラン® CP5重合体は、BASF社から入手しうる、分子量が70000のアクリル酸とマレイン酸の共重合体である。

第1図は、本発明の共重合体の水性炭酸ナトリウムスラリーの粘度を減少させる能力を示している。本発明の重合体の性能が、粉末のクリーニング用の洗剤を商業的に製造する間に洗剤スラリーに典型的に添加される商業的に入手しうる重合体と比較されている。本発明の共重合体の分散特性は、以下のようにして評価された：111のステンレス製のビーカーに600gのFMC Grade 100ソーダ灰を添加し、次いで生水400gを添加した。このスラリーを、回転翼の回転スピード及びトルクをデジタル的に読み出す装置

を備えた、“Lightnin”® 混合機を使用して混合し

た。トルクの読み出しは一定のrpmでスラリーを攪拌するのに必要な力をワットで表わしている。この実施例におけるrpmは1200であった。この方法を使用することにより、スラリーの粘度に直接比例するであろう、モータにより引き出される力を測定することができる。重合体が存在しない状態での初期トルクが記録される。その後、スラリー中の固体重量が0.5%から3.8%である範囲において、重合添加物を少量ずつ増加させて攪拌中のスラリーに添加し、次いでトルク表示を記録した。希釈効果を除外するために、第1図に示されているすべての重合体添加物は同一の活性重合体含量を有していた。すべての評価は25℃でなされた。

第1図は、ソカラン(SOKALAN)という商標

名でBASF社から購入しうる3個の重合体の市販品の性能を示している。第1

図は、また、本発明の2個の共重合体のすぐれた分散特性を示している。

例5

抗一再沈澱特性

第2図及び第3図に記載されている以下の例は、本発明の種々の態様により製造される共重合体の効果を示すために用いられる。この例は、本発明の範囲を限定するものとして解釈されてはならない。

全ての試験は、ニュージャージー州のUS Testing社から得られる6穴のTerg-O-Tometerを使用してなされた。10分間の洗浄及び5分間のすすぎ洗い周期を採用した。洗浄及びすすぎ洗い温度は95°Fにセットした。ニュージャージー州のサイエンティフィックサービス社(Scientific Services)社から得た9個の粘土の綿の布きれが、洗浄周期における有意の粘土土壌負荷を提供するために各穴において使用された。さらに、各穴の洗浄液には付加的に300mgのバンディー(Bandy)黒粘土土壌が加えられた。本発明の共重合体の抗一再沈澱性能は、最初の周期において6個の清潔な綿の布ぎれを使用して、3回の洗浄及びすすぎ洗い周期にわたって測定された。これらの布ぎれは3回の洗浄及びすすぎ洗い周期を通して維持される。各洗浄及びすすぎ洗い周期の後で、洗浄液に粘土土壌を負荷するのに使用された粘土土壌を有する綿の布

ぎれを捨て、各洗浄周期の冒頭において9個の粘土布ぎれの新しいセットを添加した。三度のすすぎ洗い周期の終わりに、綿の布ぎれはフルプール(Whirlpool)乾燥機中で90分間乾燥させた。乾燥させた布ぎれの反射率をハンター(Hunter)熱量計を使用して測定した。当初の清潔な布ぎれと3回の洗浄及びすすぎ洗い周期の後の綿の反照値の差異が第2図及び第3図に報告されている。

調製物中で使用されている非イオン性の界面活性剤

は、シェル社の製品のネオドル(NEODOL)®

25-7である。線状のアルキルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩(LAS)は、Vista社からVista C-560スラリーという商標名で入手した。ゼオライトは、PAのValley ForgeのPQ Corpから入手され

、バルフォア (VALFORD)® 100 としても知ら

れている“ゼオライト A (ZEOLITE A)”であった。炭酸ナトリウムは、“FMC Grade 100”という名前でFMC社から入手された。使用された珪酸ナトリウムはマヨ プロダクト (Mayo Products) から入手した珪酸ナトリウム五水和物であった。ソカ

ラン® PA30C1 (ポリアクリル酸、ナトリウム塩) は、BASF社の製品である。ソカラン® HP 22 (非イオン性のグラフト共重合体) は、BASF社の製品である。

重合体Gは、本発明の範囲内のオキシアルキル化ア

リルアルコールとアクリル酸との共重合体であり、オキシアルキル化アリルアルコールに対するアクリル酸の割合が重量比で85:15であり、モル比が約123:1であることを除いて例1により製造される。オキシアルキル化単量体成分は、約1500の分子量を有し、 R_4 が式 $-CH_2-CH(CH_3)-O$ で表わされるプロピレンオキシ基であり、 R_5 が $-CH_2-CH_2-O$ であった。 $a:b$ のパーセント割合は20:80であった。この単量体において、 $R_1=H$ 、 $R_2=COONa$ 、 $R_3=CH_2-O$ 、及び $y=0$ であった。

重合体Hは、本発明の範囲内のオキシアルキル化アリルアルコールとアクリル酸の共重合体であり、オキシアルキル化アリルアルコールに対するアクリル酸の割合が重量比で70:30、モル比で約131:1であることを除いて、例2により製造される。オキシアルキル化単量体成分は約4100の分子量を有し、 $a=0$ (R_4 は非存在)、 R_5 は $-CH_2-CH_2-O$ 、 $R_1=H$ 、 $R_2=COONa$ 、 $R_3=CH_2-O$ 、及び $y=0$ である。

重合体Eは本発明の範囲内にあるオキシアルキル化アリルアルコールとアクリル酸との共重合体であり、オキシアルキル化アリルアルコールに対するアクリル酸の割合は重量比が90:10、モル比が約474:1であることを除いて、例1により製造される。オキ

シアルキル化単量体成分は約3800の分子量を有し、 R_4 は式 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}$ で表わされるプロピレンオキシ基であり、 R_5 は $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ であった。この単量体において、 $R_1=\text{H}$ 、 $R_2=\text{COONa}$ 、 $R_3=\text{CH}_2-\text{O}$ 、及び $y=0$ であった。 $a:b$ のパーセント割合は20:80であった。

重合体Fは本発明の範囲内にあるオキシアルキル化アリルアルコールとアクリル酸の共重合体であり、オキシアルキル化アリルアルコールに対するアクリル酸の割合は93:7であり、モル比は約123:1であった。オキシアルキル化単量体成分は約700の分子量を有していた。Qは、 R_5 が直接に R_3 に結合しており、 R_4 は式 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}$ で表わされるプロピレンオキシ基であり、及び R_5 は $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ であるような構造を有するものであった。 $a:b$ のパーセントは80:20である。この単量体において、 $R_1=\text{H}$ 、 $R_2=\text{COONa}$ 、 $R_3=\text{CH}_2-\text{O}$ 、及び $y=0$ である。

重合体Jは本発明の範囲内にあるオキシエチル化アリルアルコールとアクリル酸の共重合体であり、オキシエチル化アリルアルコールに対するアクリル酸の割合が重量比で92.3:7.7であり、モル比が約116:1であることを除いて、例1により製造された。オキシエチル化単量体成分は700の分子量を有し、

$a=0$ (R_4 は非存在)、 R_5 は $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ 、 $R_1=\text{H}$ 、 $R_2=\text{COONa}$ 、 $R_3=\text{CH}_2-\text{O}$ 、及び $y=0$ であった。

第2図及び第3図は、陰イオン性及び非イオン性をベースとする洗剤調製物中におけるソカランPA30C1やソカランHP22重合体のような市販の重合体並びに本発明の重合体の抗-再沈澱性能を示している。これらの図は両方とも、洗剤調製物中で使用される慣用の抗-再沈澱性重合体と比較したときに、本発明の重合体により与えられる有意な抗-再沈澱性の利点を示している。

例6

水性洗剤スラリー組成物中におけるオキシエチル化共重合体の粘度-減少特性

以下の例は本発明の親水性共重合体が水性の洗剤スラリー組成物中に添加された際の粘度減少特性を記載している。第2表中の各欄の数は、洗剤調製物中の各成分の活性重量パーセントに関するものである。第2表中に報告されている粘度

値は、20 rpmでスピンドル#4を使用してブルックフィールド粘度計（RVTモデル）で測定されている。すべての粘度測定は、試料の調製後、速やかに25℃でなされた。本発明の親水性共重合体の粘度減少特性は、珪酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、リン酸アルカリ金属塩、及びゼオライトのような種々のビルダーを有する濃い水性の洗剤組

成物中で評価された。第2表中で示されている調製物において使用されている非イオン性の界面活性剤は、

シェル社のネオドル® 25-7である。線状のアルキルベンゼンスルホン酸、ナトリウム塩（LAS）はVista C-560 スラリーという名前でVista社から得られた。ゼオライトは、Valley Forge、PAの

Q Corpから入手できる、バルフォア® 100として

も知られている“ゼオライト（ZEOLITE）A”であった。炭酸ナトリウムは、“FMC Grade 100”という名前でFMC社から入手された。使用した珪酸ナトリウムはマヨ プロダクト社から入手されたメタ珪酸ナトリウム五水和物であった。ピロリン酸テトラカリウムはストウファーケミカル社（Stauffer Chemical Company）から入手された。

本発明の範囲内の共重合体である、重合体Jの性能は、洗剤調製物中で広く使用されている慣用のポリカルボキシレート（重合体AとB）に対比されている。

重合体Aはソカラン® CP5という商標名でBASF社から入手しうる70000の重量平均分子量を有するアクリル酸とマレイン酸の共重合体のナトリウム塩である。重合体Bはソカラン PA30CLという商標名でBASF社から入手しうる8000の重量平均分子量を有するアクリル酸のホモポリマーのナトリウム塩である。

第2表

成分%	例 6/1	例 6/2	例 6/3	例 6/4	例 6/5	例 6/6	例 6/7	例 6/8	例 6/9	例 6/10	例 6/11	例 6/12
LAS	20	20	20	20	20	20	20	20	20	15	15	15
非イオン性			7	7	7	7	7	7	7	5	5	5
炭酸ナトリウム	10	10	23	23	23	23	5	5	5			
TKPP							18	18	18			
ゼオライト A	20	20								30	30	30
メタ珪酸ナトリウム	10	10										
重合体 A						1					1	
重合体 B					1			1				
重合体 J		1		1					1			1
水	40	39	50	49	49	49	50	49	49	50	49	49
粘度、20 rpm, cps	5650	400	4600	230	4000	ゲル	1690	ゲル	80	2000	2200	1570

第2表に示されている重合体Jは、本発明の範囲内にある、アクリル酸とオキシエチル化アリルアルコールの共重合体である。オキシエチル化アリルアルコールに対するアクリル酸の重量比は92.3:7.7であり、モル比は約116:1

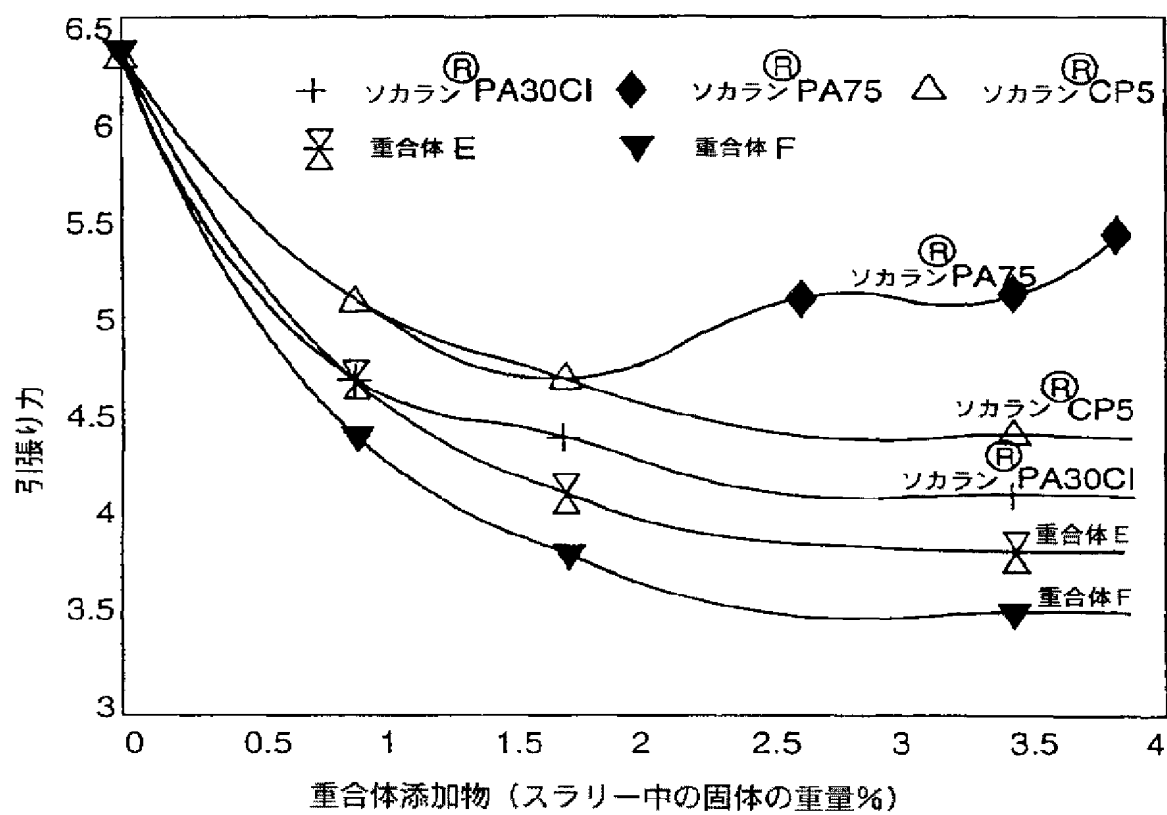
であった。オキシエチル化単量体の成分は約700の分子量を有し、 R_5 は $-CH_2-CH_2-O$ であった。この単量体において、 $R_1=H$ 、 $R_2=COONa$ 、 $R_3=CH_2-O$ 、及び $y=0$ である。重合体Jの重量平均分子量は約17000である。

第2表は、クラッチャースラリーの粘度を減少させるための分散剤として典型的に使用されるソカランCP5重合体やソカランPA30C1重合体のような慣用のポリカルボキシレートに比較して、本発明の共重合体は界面活性剤及び無機のビルダーを含む水性の洗剤スラリーの粘度を数桁減少させることができることを示している。本発明の重合体Cの粘度減少特性は、重合体を含まない洗剤スラリーの粘度とも対比されている。

本発明は種々の態様の各々において記載されているが、それらに対する変更は明細書及び以下の請求の範囲に記載されている発明の精神及び範囲を逸脱することなく当業者によりなし得ることが想定されるべきである。

【図1】

第1図



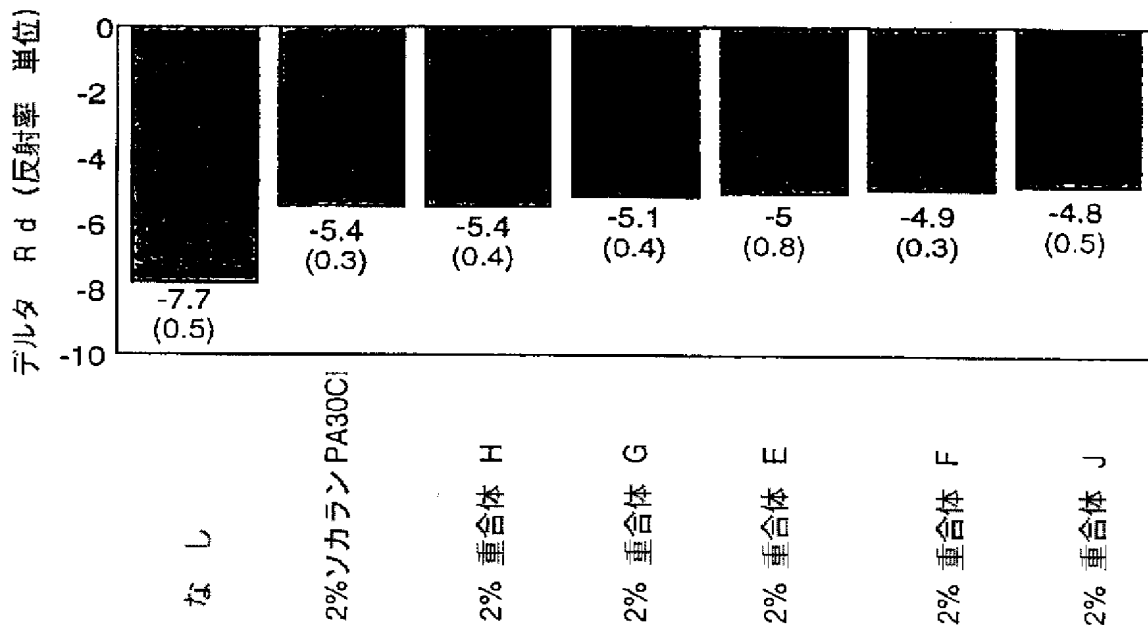
【図2】

第2図

粘土土壌抗-再沈澱性能

綿織物（3周期）、洗浄（10分）、リンス（5分）
 9個の粘土綿布ぎれ／穴＋300mg粘土土壌の付加（spike）
 6個の清潔な綿布ぎれ／穴、95F、150ppm

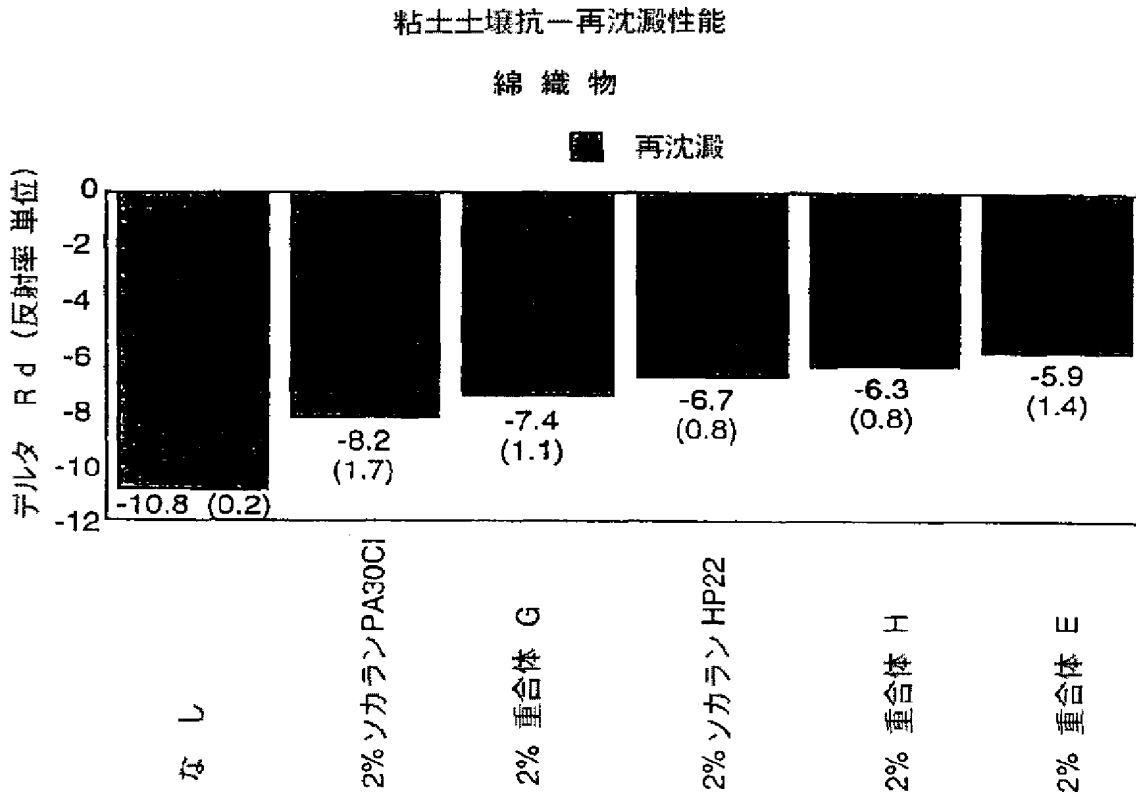
■ 再沈澱



20%25-7、30%炭酸ナトリウム、30%ゼオライトA、
 10%珪酸ナトリウム、10%硫酸ナトリウム、0.06%構成式
 使用レベル、2%重合体。
 カッコ内の数は95%の信頼区間を示す

【図3】

第3図



1.7%LAS、0.5%非イオン性-7モルEO、1.8%ソーダ灰、
 2.0%ゼオライト、5%珪酸ナトリウム、37.5%硫酸ナトリウム、
 0.15%使用レベル、3周期、300mg土壌付加、9個の粘土綿布ぎれ
 +3個の清潔な綿及び及びポリエステル/穴
 カッコ内の数は95%信頼区間を示す

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C11D3/37 C11D3/00		Int. Appl. No. PCT/EP 96/02112
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C11D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO,A,96 02522 (BASF CORP ;BASF AG (DE)) 1 February 1996 see claims; examples 4-9,17-22 ---	1-21
A	DATABASE WPI Section Ch. Week 8308 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 83-18780K XP002011127 & JP,A,58 007 415 (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU) , 17 January 1983 see abstract ---	1-21
A	US,A,4 676 921 (VANDER MEER JAMES M) 30 June 1987 cited in the application see claims 1,14; examples EMBODIMENT,I -----	4
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 20 August 1996		Date of mailing of the international search report 11.09.96
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (-31-70) 340-3016		Authorized officer Loiselet-Taisne, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/02112

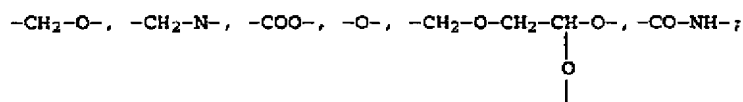
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9602622	01-02-96	US-A- 5536440	16-07-96
		US-A- 5534183	09-07-96
		AU-B- 2981495	16-02-96

US-A-4676921	30-06-87	CA-A- 1235351	19-04-88
		EP-A- 0111984	27-06-84

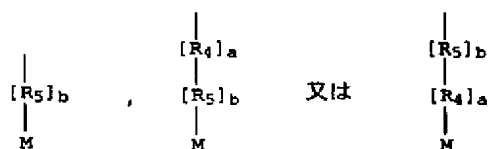
フロントページの続き

- (31)優先権主張番号 08/448,281
 (32)優先日 1995年5月23日
 (33)優先権主張国 米国(US)
 (31)優先権主張番号 08/448,283
 (32)優先日 1995年5月23日
 (33)優先権主張国 米国(US)
 (81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AU, JP
 (72)発明者 ジョン ヴィ シャーマン
 アメリカ合衆国 48101 ミシガン アレン パーク フィロメム 16721
 (72)発明者 デイヴィッド ティー デュロッチャー
 アメリカ合衆国 48185 ミシガン ウェストランド ミルウッド ドライヴ 7905
 (72)発明者 マイケル シィ ウェルチ
 アメリカ合衆国 48183 ミシガン ウッドヘイヴン オールド ミル コート 22432

【要約の続き】



であり；Qは



であり、上記式中、Mは上記したとおりであり；aは0から約516の整数であり；bは0から約680の整数であり；但し、a+bの合計は0となることはできず；R₄はC-原子数3～4のアルキレンオキシ基であり；かつR₅は-CH₂-CH₂-Oであり、GとG¹は末端基である]で示される親水性共重合体を含む洗剤組成物に関する。